

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. September 2004 (02.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/074379 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 83/12, B01J 20/26, C02F 1/42
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001462
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Februar 2004 (17.02.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
103 07 713.8 24. Februar 2003 (24.02.2003) DE  
103 26 666.6 13. Juni 2003 (13.06.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLIPPER, Reinhold [DE/DE]; Geilenkircherstrasse 29, 50933 Köln (DE). PODSZUN, Wolfgang [DE/DE]; Roggendorfstr. 55, 51061 Köln (DE). TREFFURTH, Hanfried [DE/DE]; Feldstr. 13, 06792 Sandersdorf (DE). HERRMANN, Udo [DE/DE]; Melanderstr. 13, 41541 Dormagen (DE). SOEST, Hans-Karl [DE/DE]; Im Bienengarten 21, 51147 Köln (DE). LITZINGER, Ulrich [DE/DE]; Gerberweg 2, 57627 Hachenburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MIXTURE

(54) Bezeichnung: STOFFGEMISCHE

(57) Abstract: The invention relates to a mixture based on organopolysiloxane polyethers and at least one additional substance or component, preferably a polymer which can be obtained from an aqueous suspension, more particularly a cross-linked, functionalised polystyrene-bead polymer. The invention also relates to the use of said mixture based on organopolysiloxane polyethers having cross-linked, functionalised polystyrene-bead polymers as free-flowing ion exchangers or free-flowing absorbers, more particularly free-flowing monodispersable or heterodispersable anion exchangers or cation exchangers and also free flowing mixtures of anions- and cation exchangers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyethern und mindestens einer weiteren Substanz oder Komponente, bevorzugt einem aus wässriger Suspension erhaltenen Polymer, besonders bevorzugt einem vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisat sowie die Verwendung solcher Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyethern mit vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten als freifliessende Ionenaustauscher oder freifliessende Adsorber, besonders bevorzugt freifliessende monodisperse oder Kationenaustauscher aber auch freifliessende Mischungen von Anionen- und Kationenaustauschern.

WO 2004/074379 A1

### Stoffgemische

- Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyethern und mindestens einer weiteren Substanz oder Komponente, bevorzugt einem aus wässriger Suspension erhaltenen Polymer, besonders bevorzugt einem vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisat sowie die Verwendung solcher Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyethern mit vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten als freifließende Ionenaustauscher oder freifließende Adsorber, besonders bevorzugt freifließende monodisperse oder heterodisperse Anionenaustauscher oder Kationenaustauscher aber auch freifließende Mischungen von Anionen- und Kationenaustauschern.
- 5 Stoffgemische aus vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten und Organopolysiloxanpolyethern und deren Verwendungen gehören noch nicht zum Stand der Technik. Allerdings ist die Fließfähigkeit von beispielsweise Ionenaustauschern eine wichtige Eigenschaft für ihre technische Handhabung bei der Weiterverarbeitung, Abpackung und Anwendung. Besonders wichtig ist diese Fließfähigkeit, wenn die Ionenaustauscher über Trichter oder andere Abfüllsysteme mit kleinen Auslauföffnungen in Kartuschen oder Kleinfilter abgefüllt werden sollen. Derartige Kartuschen und Kleinfilter werden z.B. in Haushalten zur Aufbereitung von Trinkwasser oder zur Enthärtung des Leitungswassers eingesetzt, um Verkalkungen zu verhindern und störende Ionen zu entfernen.
- 10
- 15
- Herkömmliche Ionenaustauscher weisen im Allgemeinen nach ihrer Herstellung keine ausreichende Fließfähigkeit auf. Insbesondere zeigen monodisperse Ionenaustauscher eine schlechte Fließfähigkeit, was auf ein starkes Haften der Perlen untereinander wegen der Ausbildung regelmäßiger und dichter Kugelpackungen sowie dem geschlossenen Restwasser zurückgeführt werden kann. Mit monodispers werden in der vorliegenden Erfindung solche Ionenaustauscher bezeichnet, die eine enge oder sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen.
- 20
- 25
- Die Herstellung heterodisperser vernetzter Perlpolymerisate wird beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A21, 363-373, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992 beschrieben. Durch Sulfonierung erhält man daraus heterodisperse Kationenaustauscher, wie sie beispielsweise in der DE-A 19 644 227 beschrieben werden. Heterodisperse gel- förmige oder makroporöse Anionenaustauscher erhält man daraus beispielsweise entweder nach dem Phthalimidverfahren gemäß US-A 4 952 608 oder nach dem Chloretherverfahren gemäß US-A 4 207 398 oder US-A 5 726 210.
- 30

Gemäß DE-A 19 644 227 erhält man heterodisperse Kationenaustauscher beispielsweise indem man in einem Polymerisationsreaktor ein Schutzkolloid auf Cellulosebasis in entsalztem Wasser sowie Dinatriumhydrogenphosphat löst. Die wässrige Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man Monomermischung bestehend aus Styrol, technischem Divinylbenzol, 5 Dibenzoylperoxid (75 %ig) zu, rührt 6 Stunden bei 70°C und weitere 3 Stunden bei 90°C. Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank getrocknet. In einem Reaktionsgefäß, das zur Luftatmosphäre einen offenen Zugang besitzt, werden 78 %ige Schwefelsäure bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu gibt man Perlpolymerisat. Unter Rühren werden 1,2-Dichlorethan dosiert und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur 10 gerührt. Dann wird Schwefelsäure-Monohydrat zudosiert. Es wird auf 120°C erhitzt. Bereits während des Aufheizens destilliert Dichlorethan ab. Es wird weitere 4 Stunden bei 120°C gerührt. Nach 3,5-stündigem Rühren bei 120°C wird zur Entfernung noch vorhandener Dichlorethanreste 30 Minuten lang bei 120°C Luft durch die Suspension geblasen.

Die Suspension wird in eine Säule überführt und mit verschiedenen Schwefelsäuren abnehmender 15 Konzentration und zuletzt mit Wasser von oben beaufschlagt und hydratisiert. Alternativ werden alle Operationen unter Stickstoff durchgeführt. Der Inhalt der DE-A 19 644 227 wird von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst.

Heterodisperse gelförmige oder makroporöse Anionenaustauscher werden beispielsweise nach dem Phthalimidverfahren gemäß US-A 4 952 608 erhalten, deren Inhalt von der vorliegenden An- 20 meldung mit umfasst wird. Hierbei werden beispielsweise zunächst Phthalimid und Formalin in 1,2-Dichlorethan eingetragen und zu N-Methylolphthalimid umgesetzt. Hieraus stellt man Bis-(phthalimidomethyl)-ether her. Zunächst wird Oleum dann ein mit 5 Gew.-% vernetztes Polystyrolperlpolymerisat eingetragen. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 18 Stunden gerührt. Dichlorethan wird destillativ aus dem System entfernt. Das erhaltene Perlpolymerisat wird 25 in Wasser aufgenommen mit Natronlauge versetzt und bei 180°C 8 Stunden behandelt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene aminomethylierte Perlpolymerisat mit Wasser ausgewaschen.

Heterodisperse gelförmige oder makroporöse Anionenaustauscher werden aber auch beispielsweise nach dem Chloretherverfahren gemäß US-A 4 207 398 oder US 5 726 210 erhalten indem, man ein haloalkylierendes Agens auf ein aromatisches vernetztes Copolymer einwirken lässt, das 30 nicht umgesetzte Haloalkylierungsreagens vom aromatischen, vernetzten, Haloalkyl-enthaltenden Copolymer entfernt und letzteres dann mit einem Amin in Gegenwart von Wasser und einem wasserlöslichen anorganischen Salz umgesetzt. Die Inhalte der US-A 4 207 398 und US 5 726 210 werden von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst.

Die Herstellung monodisperser Ionenaustauscher wird beispielsweise in den Patentschriften US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, EP-A 0 098 130, EP-A 0 101 943, EP-A 0 418 603, EP-A 0 448 391, EP-A 0 062 088 und US-A 4 419 245 beschrieben, deren Inhalte in Bezug auf die Herstellung monodisperser Ionenaustauscher von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst werden.

- 5 Monodisperse Ionenaustauscher werden beispielsweise gemäß EP-A 0 046 535 hergestellt, indem man
- a) aus dem zu polymerisierenden Monomer bzw. Polymerisationsgemisch durch Eindüsen in eine mit dem Monomer bzw. Polymerisationsgemisch im wesentlichen nicht mischbare, kontinuierlich zugeführte Flüssigkeit Tröpfchen einheitlicher Größe erzeugt;
  - 10 b) diese Tröpfchen einheitlicher Größe in besagter Flüssigkeit kontinuierlich nach an sich bekannten Verfahren der Mikroverkapselung entweder unmittelbar mit einer unter den anzuwendenden Polymerisationsbedingungen stabilen Hülle oder zunächst mit einer gegenüber Scherkräften stabilen Hülle verkapselt und diese gegenüber Scherkräften stabile Hülle in einem zweiten Teilschritt kontinuierlich oder diskontinuierlich zu einer unter den  
15 anzuwendenden Polymerisationsbedingungen stabilen Hülle härtet;
  - c) die mit einer unter den anzuwendenden Polymerisationsbedingungen stabilen Hülle verkapselten Monomer- bzw. Polymerisationsgemisch-Tröpfchen anschließend polymerisiert, mit der Maßgabe,
    - 20  $\alpha$ ) dass man das Monomer bzw. das Polymerisationsgemisch im Gleichstrom zur kontinuierlich zugeführten kontinuierlichen Phase in diese eindüst;
    - $\beta$ ) dass man die Erzeugung der Tröpfchen und deren Verkapselung in verschiedenen Bereichen des Reaktionsgefäßes vornimmt;
    - $\gamma$ ) dass man die Verfahrensschritte a) und b) in der Weise ausführt, dass auf die Tröpfchen von ihrer Erzeugung bis zu ihrer Verkapselung keine die Integrität der  
25 Tröpfchen verändernden Kräfte einwirken.

Monodisperse Ionenaustauscher erhält man aber auch beispielsweise gemäß US-A 4 444 961 durch

- (a) Bildung eines Monomerstrahls, der laminare Strömungseigenschaften, definiert durch eine Reynoldszahl von 120 bis 1.200, aufweist, aus einer Monomerphase durch Strömenlassen  
30 der Monomerphase durch eine Öffnung in eine kontinuierliche Phase, welche mit der

Monomerphase nicht mischbar ist und welche eine ausreichende Menge eines Suspendiermittels zur Stabilisierung von Tropfen der Monomerphase enthält;

- (b) Brechen des Monomerstrahls in Tropfen von gleichförmiger Größe durch Schwingungsanregung des Strahls, definiert durch eine Strouhalzahl von 0,15 bis 1,5;
  - 5 (c) nachfolgend Ermöglichen der Monomertropfen, die eine Dichte niedriger als die Dichte des Suspensionsmediums haben, zum Aufsteigen durch das Medium, oder der Monomertropfen, die eine Dichte größer als die Dichte des Suspensionsmediums haben, zum Fallen durch das Medium in einen Reaktorbehälter für eine Ansatz-Polymerisation derart, dass im wesentlichen keine Polymerisation von Monomer vor der Überführung der Monomertropfen in den Reaktorbehälter erfolgt, und Erzielung einer Änderung der Monomerkonzentration derart, dass die Konzentration von Monomertropfen in dem Reaktorbehälter größer ist als die Konzentration der Monomertropfen, wie gebildet, und von 0,01 bis 10 20 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der kontinuierlichen und monomeren Phasen, zum Zeitpunkt der Bildung beträgt und von 30 bis 60 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der kontinuierlichen und monomeren Phasen, zum Zeitpunkt der Polymerisation beträgt;
  - 15 (d) Polymerisieren der suspendierten Tropfen bis zum Abschluss unter Rühren in dem Ansatz-Reaktorbehälter unter Bedingungen, welche kein signifikantes Koaleszieren oder zusätzliche Dispersion bewirken.
- 20 Monodisperse Ionenaustauscher erhält man aber auch beispielsweise gemäß EP-A 0 098 130 gemäß:
- a) Vorlegen einer gerührten wässrigen Suspension von vernetzten Saateilchen, wenigstens im wesentlichen aufweisend ein Polymer aus (i) einer größeren Menge an Einheiten, gebildet aus Monomeren, welches ausgewählt ist aus styrolischen Monomeren, aliphatischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und heterozyklischen aromatischen Verbindungen, und (ii) 0,1 bis 3 Gew.-% vernetzenden Monomereinheiten im Falle von Geltyp-Saateilchen oder 0,1 bis 6 Gew.-% vernetzenden Monomereinheiten im Falle von Saateilchen des makroetikularen Typs zu bilden, wobei die gerührte wässrige Suspension in Abwesenheit einer solchen Menge an Schutzkolloid gebildet wird, die ein Aufsaugen des 25 Monomeren in die Saateilchen verhindert;
  - 30 b) Zuführen von Monomeren zu den suspendierten Saateilchen unter Polymerisationsbedingungen von 0 bis 98 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das

ausgewählt ist aus styrolischen Monomeren, aliphatischen ethylenischen Monomeren und heterozyklischen aromatischen Verbindungen, und (II) 2 bis 100 Gew.-% eines polyethylenisch ungesättigten vernetzenden Monomeren, das aus Divinylpyridin besteht oder aus styrolischen Monomeren und/oder aliphatischen ethylenischen Monomeren ausgewählt ist, wobei die Suspensionsbedingungen, die Zuführungsgeschwindigkeit, das Rühren und die Polymerisationsgeschwindigkeit derart aufeinander abgestimmt werden, dass eine Teilchenagglomeration vermieden, gehemmt oder auf einem Minimum gehalten wird, bis die Saateilchen bis zu der gewünschten Größe durch Aufsaugen des Monomeren oder der Monomermischung angequollen sind,

- 10 c) Fortsetzung der Polymerisation der gequollenen Saateilchen unter Bildung der Copolymerteilchen und
- d) Abtrennen der Copolymerteilchen von dem wässrigen Suspensionsmedium.

Alternativ erhält man aber auch monodisperse Ionenaustauscher gemäß EP-A 0 101 943 durch:

- 15 a) Ausbilden einer Suspension von Teilchen eines vernetzten Polymeren in einer kontinuierlichen wässrigen Phase, dann
- b) Quellen der Polymerteilchen mit einer ersten Monomermischung enthaltend 75 bis 99,5 Gewichtsteile eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,5 bis 25 Gewichtsteile eines polyethylenisch ungesättigten Monomeren und eine ausreichende Menge eines im wesentlichen wasserunlöslichen, freie Radikale bildende Starters, um die Polymerisation der ersten Monomermischung zu katalysieren, und einer zweiten Monomermischung, dann
- 20 c) Polymerisieren der ersten Monomermischung in den Polymerteilchen, bis 40 bis 95 Gewichtsprozent der Monomeren in Polymere umgewandelt sind, dann
- d) Fortsetzung der Zugabe einer zweiten Monomermischung zu dieser Suspension, wobei die 25 zweite Monomermischung ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer, jedoch im wesentlichen keine freie Radikale bildenden Starter enthält, wobei die Zugabe der zweiten Monomermischung unter Bedingungen erfolgt, die einschließen eine ausreichende Temperatur, um die frei-radikalische Polymerisation des Monomeren in der zweiten Monomermischung auszulösen, so dass die Monomermischung von den Polymerteilchen aufgesaugt wird und die Polymerisation der zweiten Monomermischung in den Polymerteilchen vom 30 freie Radikale bildenden Starter katalysiert wird, der in der ersten Monomermischung ent-

halten ist, und wobei die Monomeren der zweiten Monomermischung nach der Polymerisation 40 bis 90 Gewichtsprozent der Copolymerperlen ausmachen.

Gemäß EP-A 0 448 391 erhält man monodisperse Ionenaustauscher aber auch beispielsweise dadurch, dass man

- 5 a) ein frei radikalisch polymerisierbares wasserunlösliches Monomeres oder ein Gemisch von solchen Monomeren mit einer wässrigen Dispersion von Keimpolymerteilchen gleichmäßiger Größe kombiniert bis genügend Monomeres oder Gemisch von Monomeren kombiniert ist, um die Teilchen auf eine gewählten Größe wachsen zu lassen und worin das Monomere oder das Gemisch von Monomeren mit der wässrigen Dispersion von Keim-  
10 polymerteilchen (i) in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators und eines öllöslichen frei radikalischen Polymerisationsinitiators (ii) bei einer Temperatur kombiniert wird, die wenigstens so hoch ist wie die, bei welcher der Initiator aktiviert wird und (iii) mit solcher Geschwindigkeit, dass eine Menge des Monomeren oder Gemischs von Monomeren gleich dem gesamten anfänglichen Gewicht der Keimpolymerteilchen mit der Dispersion über  
15 eine Zeitspanne von 45 bis 120 Minuten kombiniert würde; und
- b) die Temperatur des oder der vereinigten Monomeren und der Teilchen wenigstens so hoch hält wie die, bei welcher der Initiator aktiviert wird bis alles Monomere polymerisiert ist,

wobei diese Stufen gegebenenfalls wiederholt werden, bis die gewählte Größe gleich der gewählten endgültigen Teilchengröße ist.

20 Gemäß EP-A 0 062 088 erhält man monodisperse Ionenaustauscher aber auch durch

- a) Aufnehmen einer Monomermischung aus nanoethylenisch ungesättigtem Monomer und einem Vernetzer in Saatpolymerisate die zuvor aus einem monoethylenisch ungesättigtem Monomer und wenigstens 0,15 Gew.-% Vernetzer hergestellt wurden, so dass die Saatpolymerisate sich nicht im Monomer-Feed lösen, wobei die Mengen an ethylenisch ungesättigtem Monomer und Vernetzer für das Saatpolymerisat so gewählt werden, dass die  
25 resultierenden Ionenaustauscherharze eine hohe Resistenz gegenüber osmotischem Schock und höhere Stabilität aufweisen,
- b) Polymerisieren des aufgenommenen Monomers zu gefütterten Perlen und
- c) Umsetzung mit entsprechenden Reagenzien zu aktiven Ionenaustauschern, die aus diesen  
30 Saatpolymerisaten aufgebaut sind.

Die genannten Literaturstellen und Schutzrechte sollen nur als Beispiele für Herstellungsverfahren vernetzter, funktionalisierter Polystyrol-Perlpolymerisate dienen, die als weitere Komponente mit den Organopolysiloxanpolyethern als freifließende Ionenaustauscher eingesetzt werden können. Sie werden vom Inhalt der vorliegenden Anmeldung mit umfasst. Die Organopolysiloxanpolyether eignen sich aber durchaus auch als Mischungspartner bei vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten, die durch alternative Verfahren erhältlich sind, beispielsweise durch Jetten wie sie aus US-A 5,233,096 bekannt sind, oder aber auch bei anderen durch wässrige Suspension erhaltene Harze.

Bereits in der EP-A 0 868 212 werden Verfahren zur Herstellung freifließender oder temporär freifließender stark saurer Kationenaustauscher hergestellt nach WO 97/23517 beschrieben. Aus den Beispielen geht hervor, dass es sich vorzugsweise um Ionenaustauscher mit heterodisperser Teilchengrößenverteilung handelt.

Nach einer Variante der EP-A 0 868 212 wird die freie Fließbarkeit dadurch erreicht, dass der stark saure Kationenaustauscher nach der Filtration mit wässrigen Lösungen oberflächenaktiver Stoffe behandelt wird. Als oberflächenaktive Stoffe werden dabei nichtionogene Tenside, wie Anlagerungsprodukte von Ethylen- und Propylenoxid an natürliche Fettalkohole der Kettenlängen C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oder Alkylphenolpolyethylenglycolether, kationische und amphotere Tenside oder Emulgatoren, wie Fettalkoholpolyalkylenglycolether oder anionische Tenside, wie Paraffinsulfonate genannt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist allerdings, dass die Wirkung der Tenside nicht immer dauerhaft ist und dass das Verfahren bei monodispersen Ionenaustauschern weniger wirksam ist. Außerdem führt das Verfahren der EP-A 0 868 212 bei Anionenaustauschern und Austauscher-mischungen nicht zu fließfähigen Produkten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war eine alternative Verwendungsmöglichkeit für Organopolysiloxanpolyether zu finden, insbesondere eine Anwendungsmöglichkeit im Zusammenhang mit Polymeren die aus wässriger Suspension erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyethern und mindestens einer weiteren Substanz oder Komponente, bevorzugt einem aus wässriger Suspension erhaltenen Polymer, besonders bevorzugt einem vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisat sowie die Verwendung solcher Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyether mit vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten als freifließende Ionenaustauscher oder freifließende Adsorber, besonders bevorzugt freifließende monodisperse oder heterodisperse Anionenaustauscher oder Kationenaustauscher aber auch freifließende Mischungen von Anionen- und Kationenaustauschern.



In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die aus wässriger Suspension erhaltenen Polymere, bevorzugt die vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymersate mit dem Organopolysiloxanpolyether in wässriger Suspension unter Einleitung von Luft, Stickstoff oder anderen Gasen und/oder in Anwesenheit eines Öls behandelt bzw. gemischt.

5 Die erfindungsgemäßen Stoffgemische insbesondere mit vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymersaten eignen sich besonders um die Freifließbarkeit von Ionenaustauschern sicherzustellen, insbesondere für makroporöse oder gelförmige Anionenaustauscher oder Kationenaustauscher, ganz besonders bevorzugt für gelförmige Anionenaustauscher oder gelförmige Kationenaustauscher.

10 Mit Fließfähigkeit im Sinne der Erfindung ist gemeint, dass die Schüttung des Ionenaustauschers unter Einfluss der Schwerkraft ohne Anwendung zusätzlicher Kräfte transportiert werden kann. In der Praxis erfolgt die Bewertung der freien Fließfähigkeit beispielsweise mit einem Trichtertest, der in der EP-A 0 868 212 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Stoffgemische insbesondere mit vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymersaten erlauben das Einstellen dauerhaft freifließender Ionenaustauscher. Besonders wertvoll ist dies für gelförmige Ionenaustauscher, die im allgemeinen ohne besondere Nachbehandlung nur sehr schlecht fließfähig sind. Gut geeignet ist die Anwendung der Organopolysiloxanpolyether bei stark sauer oder stark basisch oder mittel basisch funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymersaten sowie deren Mischungen. Besonders gut geeignet ist das Verfahren zur  
20 Herstellung fließfähiger vernetzter, funktionalisierter Polystyrol-Perlpolymersate gemäß EP-A 1 000 659 (Kationenaustauscher) und gemäß EP-A 1 000 660 (Anionenaustauscher). Sowohl der Inhalt der EP-A 1 000 659 als auch der Inhalt EP-A 1 000 660 werden von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst.

Gemäß EP-A 1 000 659 erhält man monodisperse gelförmige Polystyrol-Perlpolymersate durch

- 25 a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,
- b) Quellen des Saatpolymerisates in einem Monomergemisch aus Vinylmonomer, Vernetzer und Radikalstarter,
- c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
- 30 d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Sulfonierung, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem Quellungsindex

von 2,5 bis 7,5 (gemessen in Toluol) ist und einen Gehalt an nicht verdampfenden, löslichen Anteilen (gemessen durch Extraktion mit Tetrahydrofuran) von weniger als 1 Gew.-% hat.

In einer besonderen Ausführungsform der EP-A 1 000 659 wird als Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat, hergestellt aus

- i) 96,5 bis 99,0 Gew.-% Monomer,
- ii) 0,8 bis 2,5 Gew.-% Vernetzer und
- iii) 0,2 bis 1,0 Gew.-% aliphatischer Peroxyester als Polymerisationsinitiator,

verwendet.

10 Gemäß EP-A 1 000 660 erhält man monodisperse gelförmige Polystyrol-Perlpolymerisate durch

- a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,
- b) Quellen des Saatpolymerisates in einem Monomergemisch aus Vinylmonomer, Vernetzer und Radikalstarter,
- 15 c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
- d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Chlormethylierung und anschließende Aminierung,

dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem Quellungsindex von 2,5 bis 7,5 (gemessen in Toluol) und mit einem Gehalt an nicht verdampfenden, löslichen Anteilen (gemessen durch Extraktion mit Tetrahydrofuran) von weniger als 20 1 Gew.-% ist.

In einer besonderen Ausführungsform der EP-A 1 000 660 wird als Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat, hergestellt aus

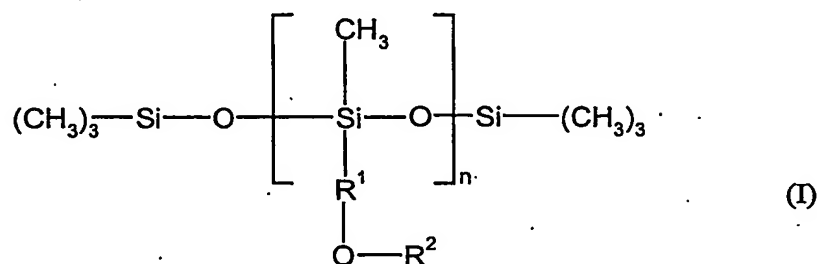
- i) 96,5 bis 99,0 Gew.-% Monomer,
- 25 ii) 0,8 bis 2,5 Gew.-% Vernetzer und
- iii) 0,2 bis 1,0 Gew.-% aliphatischer Peroxyester als Polymerisationsinitiator,

verwendet.

Bei den Organopolysiloxanpolyethern handelt es sich um oligomere oder polymere Verbindungen mit Organopolysiloxansequenzen und Polyethersequenzen.

Die Organopolysiloxansequenzen bestehen vorzugsweise aus Polyalkylsiloxansequenzen, in ganz  
 5 bevorzugter Weise aus Polymethylsiloxansequenzen. Die Polyethersequenzen sind vorzugsweise aus Ethylenoxid-, Propylenoxyd oder Mischungen aus Propylenoxyd und Ethylenoxyd aufgebaut. Die Organopolysiloxanpolyether können eine Block- oder Kammstruktur aufweisen. Organopolysiloxanpolyether, die zusätzlich Alkylgruppen, Aminogruppen, Hydroxygruppen, Acryloxygruppen und/oder Carboxygruppen enthalten sind ebenfalls gut geeignet. Polyethermodifizierte  
 10 Trisiloxane, d.h. Organopolysiloxanpolyether mit Polysiloxansequenzen aus drei Siloxaneinheiten, sind ebenfalls gut geeignet.

Besonders gut geeignete Organopolysiloxanpolyether im Sinne der vorliegenden Erfindung entsprechen den Formeln I



15 worin

$R^1$  ein zweiwertiger, gegebenenfalls verzweigter Alkylenrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette ist,

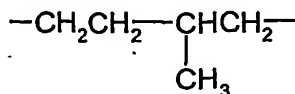
$R^2$  ein Rest der Formel  $(C_mH_{2m}O)_sR^3$  ist, in der m eine Zahl von  $>2,0$  und  $\leq 2,5$ , s eine Zahl von 4 bis 21 und  $R^3$  ein Wasserstoffrest, ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  
 20 ein Acetylrest ist, wobei jedoch, wenn der Rest  $R^1$  nur 3 oder 4 Kohlenstoffatome aufweist, eine blockweise Anordnung der Oxyalkyleneinheiten entsprechend der Formel  $(C_3H_6O)_p(C_2H_4O)_q(C_3H_6O)_rR^3$  einzuhalten ist, in der p eine Zahl von 1 bis 3, q eine Zahl von 4 bis 15 und r eine Zahl von 0 bis 3 ist,

n eine Zahl von 1 bis 3 ist,

25 mit der Maßgabe, dass mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylengruppen Oxyethylengruppen sind.

R<sup>1</sup> ist ein zweiwertiger, gegebenenfalls verzweigter Alkylenrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette.

Beispiele solcher Reste sind die Reste -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-,



- 5 Besonders bevorzugt ist der Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- und der Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

R<sup>2</sup> kann zwei verschiedene Bedeutungen haben, die von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Rest R<sup>1</sup> abhängen:

- R<sup>2</sup> hat allgemein die Bedeutung des Restes (C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>s</sub>R<sup>3</sup>, wobei m eine Zahl von >2,0 und ≤2,5 und s eine Zahl von 4 bis 21 ist. Der Index m ergibt sich aus dem Verhältnis von Oxyethylen- zu Oxypropyleneinheiten im Polyether und kann jeden beliebigen Wert von >2,0 und ≤2,5 annehmen. Hat m einen Wert von 2,5, bedeutet dies für den Fall, dass außer Oxyethyleneinheiten nur Oxypropyleneinheiten vorhanden sind, dass 50 Mol-% der Oxyalkyleneinheiten Oxyethyleneinheiten und 50 Mol-% der Oxyalkyleneinheiten Oxypropyleneinheiten sind. Die Gesamtzahl der Oxyalkyleneinheiten ist durch den Wert des Index s gegeben.

- 15 Die Anordnung der Oxyalkyleneinheiten kann statistisch oder blockweise erfolgen. Ist jedoch die Kohlenstoffanzahl des Restes R<sup>1</sup> gleich 3 oder 4, ist nur die blockweise Anordnung der Oxyalkylengruppen zulässig, so dass der Rest R<sup>2</sup> dann der Formel (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>p</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>r</sub>R<sup>3</sup> entsprechen muss, wobei p eine Zahl von 1 bis 3, q eine Zahl von 4 bis 15 und r eine Zahl von 0 bis 3 ist. Die Indices p, q und r sind dabei Durchschnittswerte. Weist der Rest R<sup>1</sup> 3 oder 4 Kohlenstoffatome auf, beginnt die Polyoxyalkylenkette des Restes R<sup>2</sup> mit mindestens einer Oxypropyleneinheit. Hierdurch wird gewährleistet, dass auch bei niedriger Kohlenstoffanzahl des Restes R<sup>1</sup> die erfindungsgemäßen Verbindungen die gewünschte Hydrolysestabilität aufweisen.

n gibt die Anzahl der difunktionellen Siloxy-Einheiten an und hat einen Wert von 1 bis 3:

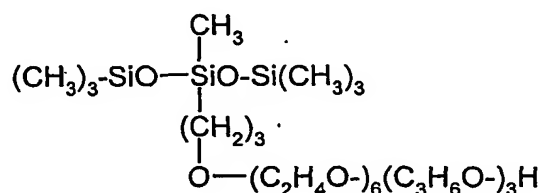
- Um die Wasserlöslichkeit und die Netzeigenschaften des Organopolysiloxanpolyethers sicherzustellen, muss die Bedingung erfüllt sein, dass mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylengruppen Oxyethylengruppen sind.

Vorzugsweise hat der Rest -R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup> eine Molmasse von 400 bis 700.

$R^3$  ist ein Wasserstoffrest, ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Acetylrest. Bevorzugt ist  $R^3$  ein Wasserstoffrest.

Der Inhalt der EP-A 0 612 754 B1 wird von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst.

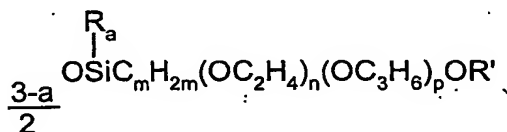
Geeignete Organopolysiloxanpolyether im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aber auch das



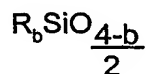
5

(TEGO<sup>®</sup>wet 255, Firma Tego Chemie Service GmbH)

sowie die Verbindungen gemäß US-A 3,299,112 deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird und worin die Verbindungen der Siloxane mit einer Gruppe der Formel (A)



und 1 bis 4 Gruppen der Formel (B)



10 beschrieben werden worin

a für 0 bis 2 steht

b für 2 bis 3 steht

R für Methyl oder Ethyl steht

R' für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht

15 m für 2 bis 4 steht

n für 4 bis 17 steht

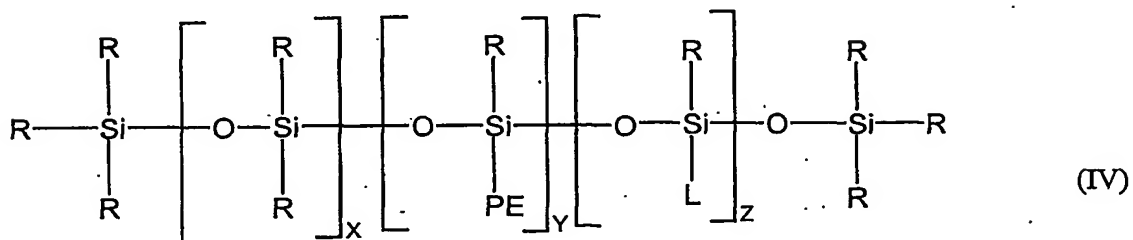
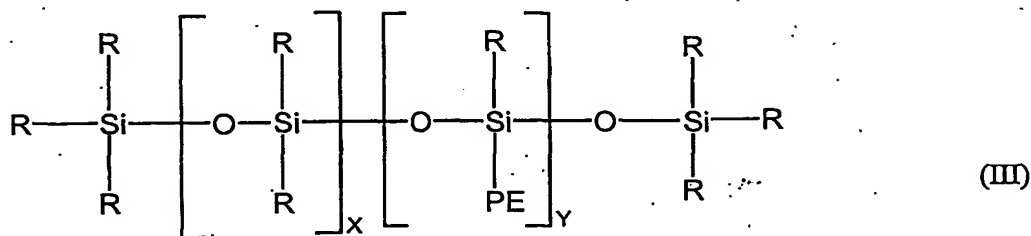
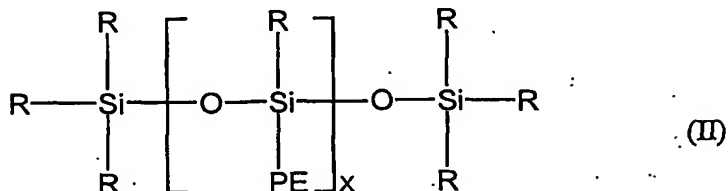
p für 0 bis 5 steht,

das Verhältnis n zu p wenigstens 2 zu 1 ist

$n + p$  für 4 bis 17 steht

und die Alkoxypoly(ethylenoxy)gruppe aus Siliciumatom von (A) über wenigstens 2 Kohlenstoffatome einer  $C_mH_{2m}$ -Gruppe gebunden ist.

Ganz besonders gut geeignete Organopolysiloxanpolyether im Sinne der vorliegenden Erfindung  
5 entsprechen der Formel II, III und IV.



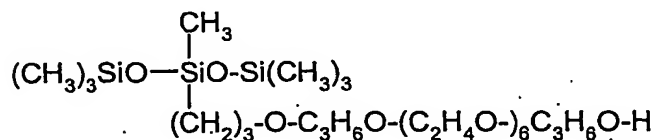
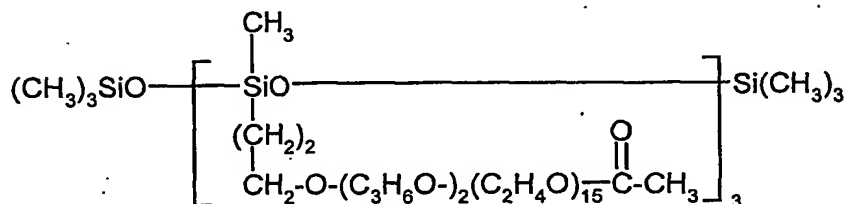
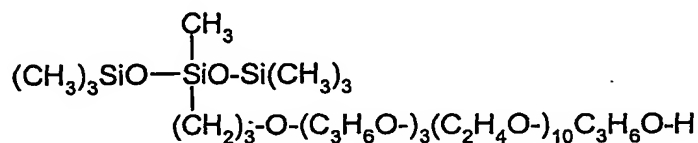
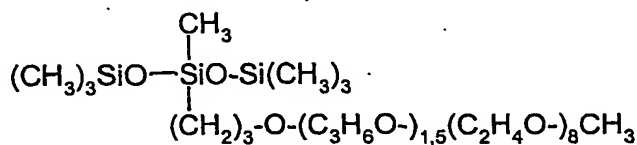
worin

- 10 PE für  $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O)}_m\text{-CH}_3$  mit  $n, m$  unabhängig von einander für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht,
- X für 1 bis 200, vorzugsweise für 1 bis 25 steht,
- Y für 1 bis 50, vorzugsweise für 2 bis 10 steht,
- Z für 1 bis 50, vorzugsweise für 2 bis 10 steht,
- 15 L für  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl, bevorzugt für  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_8$ -Alkyl steht und

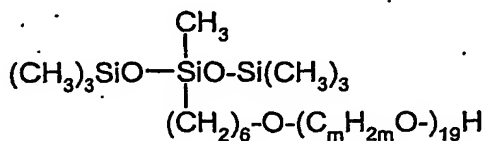
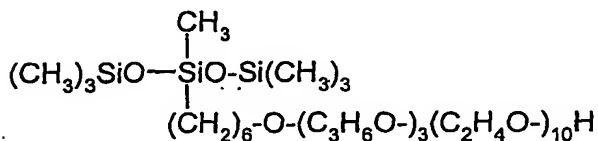
R für C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt für C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt für Ethyl oder Methyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl steht,

wie sie im Produktkatalog Degussa Performance Chemicals, Goldschmidt Industrial Specialities, Product Catalogue Functional Materials Inv.-Nr. 31-01 von 02/2002 beschrieben sind.

- 5 Insbesondere bevorzugt erfindungsgemäß zu verwendende Organopolysiloxanpolyether haben die Formeln



10



worin

m für 2 oder 4 steht.

Die Organopolysiloxanether der Firma Degussa werden unter der Marke Tegopren® vertrieben. Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt eignen sich für vernetzte, funktionalisierte Polystyrol-Perlpolymerisate Tegopren® 5840 und Tegopren® 5847.

Die Molmassen (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß geeigneten Organopolysiloxanpolyether beträgt 200 bis 20 000, vorzugsweise 300 bis 3000, besonders bevorzugt 400 bis 1000.

Die Organopolysiloxanpolyether werden in einer Menge von 0,4 g bis 15 g, vorzugsweise in einer Menge von 1 g bis 8 g pro Liter vernetztem, funktionalisiertem Polystyrol-Perlpolymerisat eingesetzt.

Die Behandlung des vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisats mit einem Organopolysiloxanpolyether kann als feuchtes Produkt auf einer Nutsche, in wässriger Suspension in einem Reaktor oder als Festbett oder Wirbelbett in einer Säule durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Behandlung in einer Säule, wobei der Organopolysiloxanpolyether gelöst in 0,2 bis 10 l Wasser, vorzugsweise 0,3 bis 3 l Wasser, zugesetzt wird.

Es hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, während der Behandlung Luft, Stickstoff oder ein anderes inertes Gas durch die wässrige Suspension zu leiten. Auf diese Weise werden Ionenaustauscher mit besonders günstigen Fließeigenschaften erhalten.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Behandlung des vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisats mit Organopolysiloxanpolyether in Anwesenheit eines Öls. Das Öl setzt die Schaumbildung bei der Anwendung von Luft oder Stickstoff herab und beeinträchtigt nicht die Wirkung des Organopolysiloxanpolyethers.

Als Öl werden Stoffe auf der Basis von organischen Ölen, organisch modifizierten Siloxanen, Siliconen, Mineralölen, Polyethern und anderen hydrophoben Stoffen eingesetzt. Bevorzugt werden Mineralöle oder Siliconöle auf der Basis von Polydimethylsiloxan eingesetzt. Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Öle.

Die Öle werden in einer Menge von 0,2 g bis 8g, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 g bis 4 g pro Liter vernetztem, funktionalisiertem Polystyrol-Perlpolymerisat eingesetzt.

Die erfindungsgemäß erhältlichen freifließenden Stoffgemische, insbesondere die freifließenden monodispersen oder heterodispersen Ionenaustauscher weisen eine außerordentlich gute Fließfähigkeit auf, die auch nach längerer Lagerzeit von mehreren Monaten auch bei erhöhter Temperatur (z.B. 50°C) oder tiefer Temperatur (z.B. -10°C) voll erhalten bleibt. Die Produkte eignen sich besonders gut für die Befüllung von Filtern und Kartuschen.



Aufgrund der außerordentlichen Freifließbarkeit sind die mit Organopolysiloxanpolyethern behandelten Anionenaustauscher und Kationenaustauscher für zahlreiche Anwendungen geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch die Verwendung von Stoffgemischen aus Organopolysiloxanpolyethern und vernetzten, zu Anionenaustauschern funktionalisierten Polystyrol-

5 Perlpolymerisaten

- zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen oder deren Dämpfen
- zur Entfernung von Anionen aus Kondensaten,
- zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen,
- 10 - zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten oder Zuckern, bevorzugt von Mono- oder Disacchariden, insbesondere Fructoselösungen, Rohrzucker, Rübenzuckerlösung, beispielsweise in der Zuckerindustrie, Molkereien, Stärke- und in der Pharmaindustrie,
- zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise  
15 von Huminsäuren aus Oberflächenwasser,
- zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie, insbesondere zur Herstellung von Reinstwasser,
- in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensaten, insbesondere in der Zucker-  
20 industrie.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner

- Verfahren zur Entfernung von Anionen, bevorzugt Anionen starken Säuren, wie Chlorid, Sulfat, Nitrat aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen,
- Verfahren zur Entfernung von Anionen, bevorzugt von Anionen starker Säuren wie  
25 Chlorid, Sulfat, Nitrat aus Kondensaten,
- Verfahren zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen,
- Verfahren zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten oder Zuckern, bevorzugt von Mono- oder

Disacchariden, insbesondere Rohrzucker, Fructose- oder Rübenzuckerlösungen, beispielsweise in der Zucker-, Stärke- oder Pharmaindustrie oder in Molkereien,

Verfahren zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser

- 5 unter Einsatz von Stoffgemischen aus Organopolysiloxanpolyether und vernetzten, zu Anionenaustauschern funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist aber auch die Verwendung von Stoffgemischen aus Organopolysiloxanpolyethern mit vernetzten, zu Kationenaustauschern funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten

- 10 - zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
- zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
- 15 - zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und von Kraftwerken,
- zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man diese in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
- 20 - zur Entfärbung und Entsalzung von Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und wässrigen Lösungen von Zuckern,
- zur Trinkwasseraufbereitung oder zur Herstellung von Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochip-Herstellung für die Computerindustrie), zur chromatographischen Trennung von Glucose und Fructose und als Katalysatoren für verschiedene chemische Reaktionen
- 25 (wie z.B. bei der Bisphenol-A-Herstellung aus Phenol und Aceton).

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch

- Verfahren zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man erfindungsgemäß mit Organopolysiloxanpolyethern behandelte Kationenaustauscher in Kombination mit hetero-

- dispersen oder monodispersen, gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
- 5      -      Kombinationen von erfindungsgemäß mit Organopolysiloxanpolyethern behandelten Kationenaustauschern mit heterodispersen oder monodispersen, gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate,
- 10      -      Verfahren zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen, der Elektronik-Industrie und von Kraftwerken, dadurch gekennzeichnet, dass man erfindungsgemäß mit Organopolysiloxanpolyethern behandelte Kationenaustauscher einsetzt,
- 15      -      Verfahren zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man erfindungsgemäß mit Organopolysiloxanpolyethern behandelte Kationenaustauscher einsetzt,
- 15      -      Verfahren zur Entfärbung und Entsalzung von Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmolken und wässrigen Lösungen von Zuckern in der Zucker-, Stärke- oder Pharmaindustrie oder Molkereien, dadurch gekennzeichnet, dass man Stoffgemische aus Organopolysiloxanpolyethern und vernetzten, zu Kationenaustauschern funktionalisierte Polystyrol-Perlpolymerisate einsetzt.

## Beispiele

### **Prüfung der Fließfähigkeit**

#### Beschreibung des Trichters zur Prüfung der Fließbarkeit

Das zu prüfende Harzmuster wird von oben in den unten verschlossenen Trichter (Fig. 1) eingefüllt, wobei der Trichter vollständig mit Harz gefüllt wird. Zur Prüfung der Fließfähigkeit wird die untere Öffnung des Trichters geöffnet und die Zeit bis zur vollständigen Entleerung des Trichters gemessen. Als fließfähig gilt ein Harz, wenn der Trichter in einer angemessenen Zeit vom Harz frei geflossen ist. Angemessen im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Zeit, die in der Praxis zum Befüllen einer Kartusche mit Harzmaterial zur Verfügung steht. Nicht fließfähige Harze verbleiben im Trichter und fließen nicht ab.

#### Beispiel 1 Vergleich ohne oberflächenaktiven Stoff

In eine Glassäule mit einem Durchmesser von 15 cm und einer Länge von 70 cm werden 500 ml zum Kationenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml Wasser durchgepumpt. Anschließend lässt man das Wasser wieder abfließen und pumpt es von neuem durch das Harz. Danach wird 30 Minuten lang Luft durch die Suspension geblasen. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter gefüllt zur Bestimmung der Fließfähigkeit. Die Harzmasse fließt nicht aus dem Trichter ab.

#### 20. Beispiel 2 Vergleich mit oberflächenaktivem Stoff gemäß EP-A 0 868 212

In eine Glassäule mit einem Durchmesser von 15 cm und einer Länge von 70 cm werden 500 ml zum Kationenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml einer 0,5 gew.-%igen wässrigen Lösung des Emulgators Mersolat K 30<sup>®</sup>, einem anionischen Tensid vom Typ der Paraffinsulfonate gemäß EP-A 0 868 212, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie nochmals durch das Harz. Danach wird 30 Minuten lang Luft durch die Suspension geblasen. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt nicht aus dem Trichter ab.

**Beispiel 3** (erfindungsgemäß)

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml nicht fließfähiges zum Kationenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 g einer wässrigen Lösung, die  
5 0,5 gew.-%ig alkoxylierten Organopolysiloxanpolyether Tegopren®5840 sowie 0,25 Gew.-% Entschäumer enthält, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie von neuem durch das Harz. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt in 3 Sekunden vollständig aus  
10 dem Trichter ab.

**Beispiel 4** (erfindungsgemäß)

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml nicht fließfähiges zum Kationenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 659 eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml einer wässrigen Lösung, die  
15 0,5 Gew.-% alkoxylierten Organopolysiloxanpolyethern Tegopren®5847 sowie 0,25 Gew.-% Entschäumer enthält, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie von neuem durch das Harz. Danach wird 30 Minuten lang Luft durch die Suspension geblasen. Die gesamte Suspension wird auf eine Nutsche gegeben und 5 Minuten lang abgesaugt. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit  
20 gefüllt. Die Harzmasse fließt in 2 Sekunden vollständig aus dem Trichter ab.

**Beispiel 5**

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml einer Mischung bestehend aus 250 ml nicht fließfähigem vernetzten und zum Kationenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 659, sowie 250 ml nicht fließfähigem vernetzten und zum Anionenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt  
25 nach EP-A 1 000 660, eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml Wasser durchgepumpt. Anschließend lässt man das Wasser wieder abfließen und pumpt es von neuem durch das Harz. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt nicht aus dem Trichter ab.

**Beispiel 6** (erfindungsgemäß)

In eine Glassäule, Durchmesser 15 cm, Länge 70 cm, werden 500 ml einer Mischung bestehend aus 250 ml nicht fließfähigem vernetzten und zum Kationenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 659, sowie 250 ml nicht fließfähigem vernetzten und zum Anionenaustauscher funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat, hergestellt nach EP-A 1 000 660, eingefüllt. Von unten werden in 40 Minuten 360 ml eine wässrige Lösung, die 0,5 Gew.-% alkoxylierten Organopolysiloxanpolyether Tegopren®5840 sowie 0,25 Gew.-% Entschäumer enthält, durchgepumpt. Anschließend lässt man die Lösung wieder abfließen und pumpt sie anschließend von neuem durch das Harz. Von der abgesaugten Harzmasse wird eine Teilmenge in den Trichter zur Bestimmung der Fließfähigkeit gefüllt. Die Harzmasse fließt in 2 Sekunden aus dem Trichter ab.

**Patentansprüche**

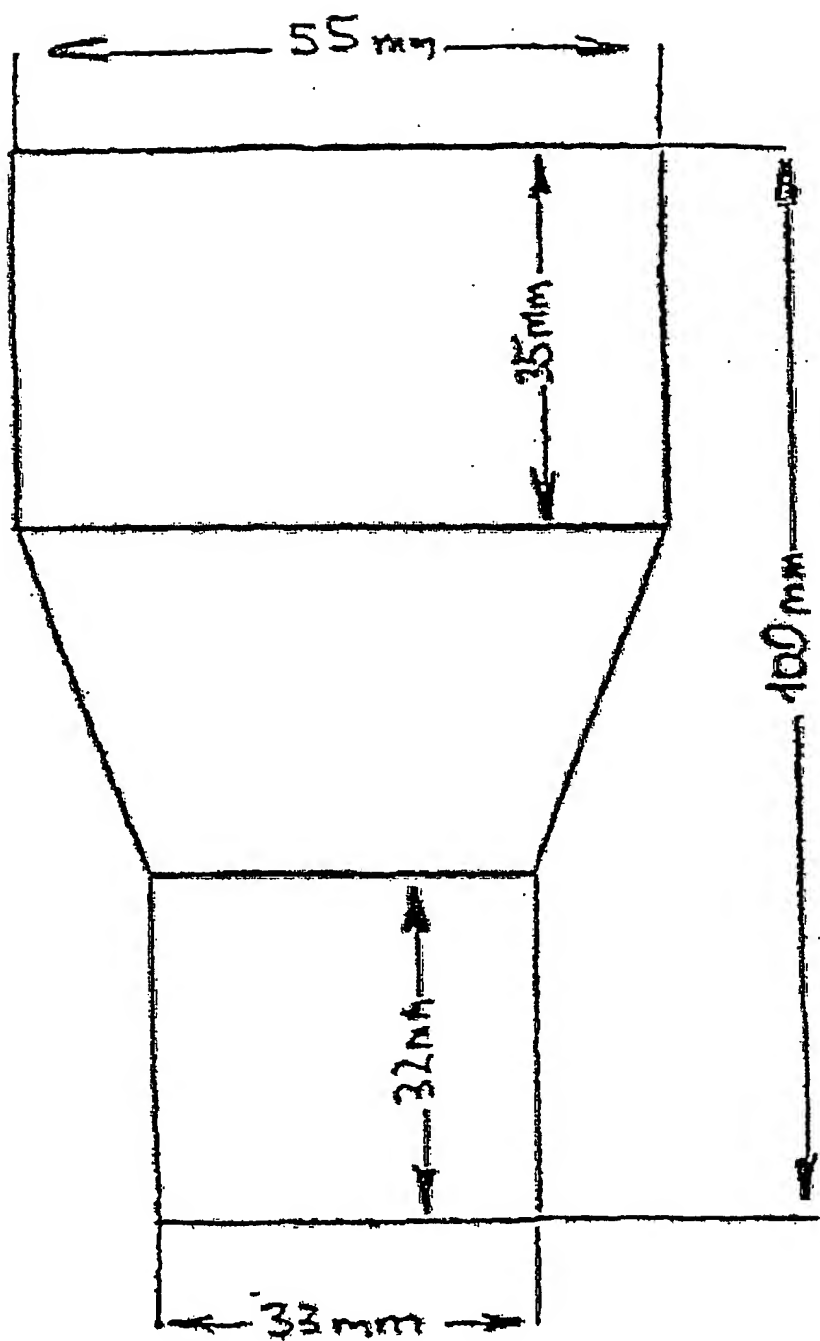
1. Stoffgemische auf Basis von Organopolysiloxanpolyether, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Substanz oder Komponente ein aus wässriger Suspension erhaltenes Polymer, bevorzugt ein vernetztes, funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat eingesetzt wird.
- 5 2. Verwendung der Stoffgemische gemäß Anspruch 1, als freifließende Ionenaustauscher oder freifließende Adsorber, bevorzugt freifließende monodisperse oder heterodisperse Ionenaustauscher.
3. Stoffgemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einem Organopolysiloxanpolyether vernetzte zu Kationenaustauschern funktionalisierte Polystyrol-Perlpolymerisate und/oder zu Anionenaustauschern funktionalisierte Polystyrol-Perlpolymerisate enthalten.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung freifließender Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Organopolysiloxanpolyether und ein vernetztes, funktionalisiertes Polystyrol-Perlpolymerisat mischt.
- 15 5. Stoffgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Organopolysiloxanpolyether eine Molmasse von 200 bis 20 000 aufweist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kombination aus Organopolysiloxanpolyether und Öl angewendet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Organopolysiloxanpolyether in einer Menge von 0,4 g bis 15 g pro Liter vernetztem, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisat eingesetzt wird.
- 20 8. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Organopolysiloxanpolyether in 0,5 Gramm bis 20 Gramm pro Liter wässriger Lösung angewendet wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Öl in einer Menge von 0,2 g bis 8 g pro Liter vernetztem, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisat eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren gemäß Ansprüchen 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der vernetzten, funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisate in wässriger Suspension zusätzlich unter Einleitung von Luft, Stickstoff oder anderen Gasen erfolgt.

11. Verwendung der Stoffgemische gemäß Anspruch 1 zur Befüllung von Kartuschen und Filtern.
12. Kartuschen enthaltend ein Stoffgemisch gemäß Anspruch 1.
13. Verwendung von Stoffgemischen aus Organopolysiloxanpolyether und vernetzten, zu  
5 Anionenaustauschern funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten
  - zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen oder deren Dämpfen
  - zur Entfernung von Anionen aus Kondensaten,
  - zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen,
  - 10 - zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten oder Zuckern, bevorzugt von Mono- oder Disacchariden, insbesondere Fructoselösungen, Rohrzucker, Rübenzuckerlösung, beispielsweise in der Zuckerindustrie, Molkereien, Stärke- und in der Pharmaindustrie,
  - 15 - zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser,
  - zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie, insbesondere zur Herstellung von Reinstwasser,
  - in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern  
20 zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensaten, insbesondere in der Zuckerindustrie.
14. Verwendung von Stoffgemischen aus Organopolysiloxanpolyether mit vernetzten, zu Kationenaustauschern funktionalisierten Polystyrol-Perlpolymerisaten
  - zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus  
25 wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
  - zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,



- zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und von Kraftwerken,
- zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man diese in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
- zur Entfärbung und Entsalzung von Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmösten und wässrigen Lösungen von Zuckern,
- zur Trinkwasseraufbereitung oder zur Herstellung von Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochip-Herstellung für die Computerindustrie), zur chromatographischen Trennung von Glucose und Fructose und als Katalysatoren für verschiedene chemische Reaktionen (wie z.B. bei der Bisphenol-A-Herstellung aus Phenol und Aceton).

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/001462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L83/12 B01J20/26 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B01D B01J C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 956 276 A (WOLFEN FILMFAB VEB) 22 April 1964 (1964-04-22) claims; examples	1-14
A	US 5 203 991 A (KUTSUNA HIROSHI ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20) column 2, line 55 -column 7, line 41; claims; examples	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2004

Date of mailing of the international search report

18/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

### Information on patent family members

PCT/EP2004/001462

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001462

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08L83/12 B01J20/26 C02F1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B01D B01J C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 956 276 A (WOLFEN FILMFAB VEB) 22. April 1964 (1964-04-22) Ansprüche; Beispiele	1-14
A	US 5 203 991 A (KUTSUNA HIROSHI ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 7, Zeile 41; Ansprüche; Beispiele	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001462

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 956276	A	22-04-1964	KEINE		
US 5203991	A	20-04-1993	JP	2558007 B2	27-11-1996
			JP	4166764 A	12-06-1992